Reflexions- und Absorptionsmessungen an Karbonaten im kurzwelligen Ultrarot (2_{μ}-20_{μ})

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde einer
Hohen Philosophischen Fakultät der
Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Frank Matossi
aus Frankfurt am Main

Marburg 1926

Angenommen von der Philosophischen Fakultät
am 17. Februar 1926

Referent: Prof. Dr. Cl. Schaefer

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Febr. 1926

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Inhaltsübersicht

Seite

A. Einleitung und Problemstellung 5

B. Experimenteller Teil 8

I. Die Versuchsanordnung 8

II. Reflexionsmessungen an Kalkspat und Aragonit . 9

III. Absorptionsmessungen an Witherit und Eisenspat 13

C. Diskussion der Versuchsergebnisse 16

I. Ober- und Kombinationsschwingungen 16

§ 1. Die inneren Schwingungen des CO_3-Ions . 16

§ 2. Das Auftreten von Differenzschwingungen . 22

§ 3. Die „äußeren" Schwingungen zwischen Metall- und CO_3-Ion 23

§ 4. Die mechan. Schwingungen des CO_3-Ions . 26

II. Die Verschiebung zwischen Reflexions- und Absorptionsspektrum 32

III. Der Einfluß des Metallions 33

D. Zusammenfassung 36

Gedruckt bei Albrecht Beck, Frankfurt a. M., Schweizerstr. 50

A. Einleitung und Problemstellung.

Die Erforschung des Baues der Kristalle nimmt im wesentlichen zwei Methoden zu Hilfe, die Röntgenanalyse und die Ultrarotanalyse. Diese beiden Methoden ergänzen sich gegenseitig. Die Röntgenanalyse liefert nämlich nur die Geometrie des Kristallgitters und hat auf diesem Gebiet, wie bekannt, große Erfolge gezeitigt. Dagegen macht uns das ultrarote Spektrum der Eigenschwingungen mit den im Gitter wirkenden Kräften bekannt. Grundsätzlich könnte man wohl auch durch die Ultrarotanalyse die Geometrie des Gitters erhalten, denn Zahl, Lage und Zuordnung der Eigenschwingungen hängt auch von der gegenseitigen Lage der schwingenden Teilchen ab, doch ist es bisher praktisch nicht möglich, über qualitative Angaben hinauszukommen.

Zum ersten Mal zeigte sich dieser grundsätzliche Unterschied der beiden Methoden bei dem Vergleich der Spektren des Natronsalpeters und des Kalkspats[1]). Obgleich sie nach der Röntgenanalyse gleiches Kristallgitter besitzen sollen und auch sonst vielfach analoges optisches Verhalten zeigen, so ist doch ihr ultrarotes Spektrum verschieden hinsichtlich der Zuordnung der Eigenschwingungen zu den Schwingungsrichtungen im Kristall. Gemäß der oben dargelegten Anschauung könnte man dies verschiedene Verhalten der beiden Körper dahin verstehen, daß zwar der geometrische Aufbau des Gitters in beiden nahezu der gleiche ist, daß aber die im Gitter wirksamen Kräfte verschiedener Art sind.

Nun machte sich bei Reflexionsmessungen an Kalkspat, die M. Thomas[2]) im hiesigen Institut ausgeführt hatte, eine Art Feinstruktur des Reflexionsmaximums bei 6,7 μ bemerkbar. Man konnte hoffen, aus der näheren Erforschung der Feinstruktur, wenn sie sich als reell erwies, unsere Kenntnisse des Kristallbaues zu fördern.

1) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **55**, 577. 1918.
2) M. Thomas, Marburger Dissertation 1922.

Aus diesem Grunde veranlaßte mich Professor Cl. Schaefer, das Reflexionsmaximum des Kalkspats und des Aragonits genauer zu messen, um die Frage der Feinstruktur zu klären. Aus später zu erörternden Gründen konnte ein eindeutiger Beweis für oder gegen die Existenz der Feinstruktur nicht geliefert werden. Die Reflexionsmessungen wurden daher abgebrochen und auf Rat von Prof. Cl. Schaefer wandte ich mich Absorptionsmessungen zu.

K. Bormuth[3]) hatte das Absorptionsspektrum des Kalkspats für den ordentlichen Strahl genau durchgemessen. Eine Deutung des Spektrums in Bezug auf die Existenz von Ober- und Kombinationsschwingungen, wie sie bei anderen Stoffen erfolgreich gelungen war[4]), war aber noch nicht möglich, da bei dessen Kompliziertheit erst der Vergleich mit anderen Karbonaten gezogen werden mußte. Gemeinsame Absorptionsstellen sind nämlich nach Schaefer und Schubert[5]) den inneren Schwingungen des CO_3-Ions zuzuordnen; die Kenntnis der Lage der Kombinationen der inneren Schwingungen erleichtert aber die Deutung des Spektrums. Deshalb maß ich das ultrarote Absorptionsspektrum des Witherits ($BaCO_3$) und des Eisenspats ($FeCO_3$) im Spektralgebiet zwischen 2 μ und 20 μ. Gleichzeitig wurde im Institut von Herrn Dr. Bormuth die Absorption von Dolomit ($Ca, MgCO_3$), Magnesit ($MgCO_3$) und Cerussit ($PbCO_3$) untersucht. Ich danke an dieser Stelle Herrn Dr. Bormuth für die bereitwillige Ueberlassung seiner Ergebnisse.

An älteren Messungen sind zu erwähnen: W. W. Coblentz[6]), der einige Karbonate in Reflexion und Absorption untersuchte, dessen Arbeiten aber zu ungenau sind, um zu quantitativen Schlüssen benutzt zu werden. Sodann Cl. Schaefer und M. Schubert[7]) für die Kenntnis der kurzwelligen Eigenschwingungen der Karbonate; die Messungen von Th. Liebisch und H. Rubens[8]), die die langwelligen Reflexionsmaxima bestimmten; K. Bormuth, l. c. für die Kenntnis der Absorption des Kalkspats. Außerdem R. E. Nyswander[9]), der die Zuordnung der kurzwelligen Reflexionsmaxima bei Kalkspat und Aragonit zu den Polarisationsrichtungen experimentell feststellte.

Zum Teil gehe ich auf diese und andere Arbeiten bei der Besprechung der Messungen näher ein.

3) K. Bormuth, Marburger Dissertation 1924.
4) Cl. Schaefer u. M. Thomas, Zs. f. Phys. **12**, 330. 1923 (dort auch weitere Literatur) sowie Cl. Schaefer u. B. Philipps, Zs. f. Phys. **36**, 641. 1925 (CO_2).
5) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283. 1916.
6) W. W. Coblentz, Investigations of infra-red spectra.
7) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283. 1916.
8) Th. Liebisch u. H. Rubens. Berl. Ber. 1919, S. 198 u. 876. 1921, S. 211.
9) R. E. Nyswander, Phys. Rev. **28**, 291. 1909.

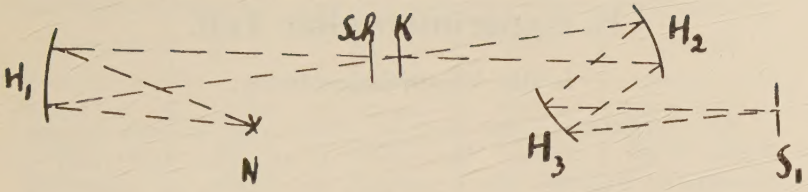


Fig. 1

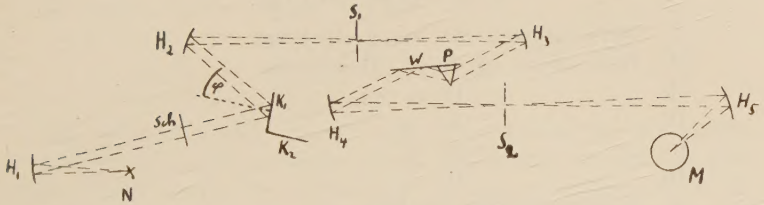


Fig. 2

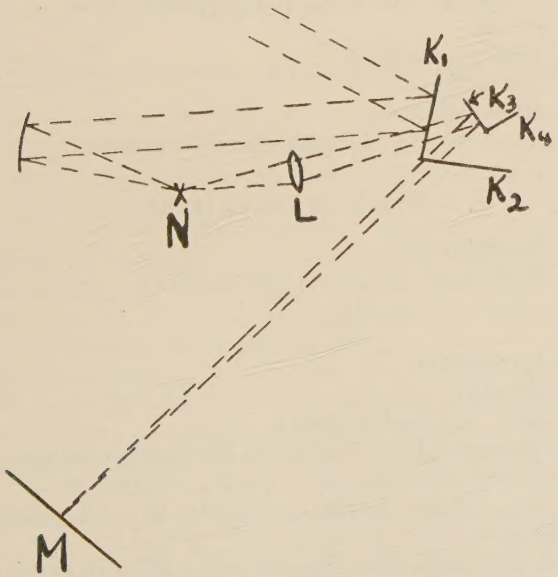


Fig. 3

B. Experimenteller Teil.

I. Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war die übliche; sie ist kurz in den Figuren 1 und 2 skizziert. Eine nähere Beschreibung findet man in den zitierten Arbeiten. Zur Erläuterung der Figuren sei angegeben.

Es bedeutet:

Fig. 1 (Reflexion):

N Nernstbrenner (0,9 Amp., 110 Volt),
H_1 Hohlspiegel von 36 cm Brennweite,
H_2 „ „ 18 „ „
H_3 „ „ 36 „ „
H_4 „ „ 36 „ „
H_5 „ „ 18 „ „
φ Reflexionswinkel ca. 10^0
Sch Klappschirm
K_1 Kristallplatte } drehbar um eine
K_2 Planspiegel aus Stahl } gemeinsame Achse
P Prisma
W Wadsworthspiegel
S_1 u. S_2 Spalte
M Mikroradiometer
S_1, H_3, P, W, H_4, S_2 bilden das Spektrometer.

Fig. 2 (Absorption):

N Nernstbrenner
H_1 Hohlspiegel von 36 cm Brennweite
H_2 „ „ 18 „ „
H_3 „ „ 36 „ „
Sch Klappschirm
K Kristall
S_1 Spalt des Spektrometers.

Es sei besonders bemerkt, daß die Reflexionsmessungen in parallelem natürlichem Licht ausgeführt wurden, während bei den Absorptionsmessungen auf dem Kristall ein scharfes Bild des Nernstbrenners erzeugt wurde.

Die der spektralen Zerlegung dienenden Prismen hatten folgende Dimensionen:

Substanz	brech. Winkel	Breite der brech. Fläche	Höhe	Intervall
Quarz . .	59°58'	4,8 cm	5,0 cm	2,0 μ— 3,6 μ
Flußpat .	60°00'	3,8 cm	3,8 cm	3,5 μ— 9,2 μ
Steinsalz .	59°45'	6,5 cm	4,9 cm	8,5 μ—14,5 μ
Sylvin . .	59°56'	3,0 cm	3,4 cm	13,4 μ— 21 μ

Als Klappschirme wurden benutzt:

von 2 μ — 5 μ Metall,
von 5 μ — 15 μ Glas, 1 mm dick,
ab 15 μ Flußspat, 3 mm dick.

Das Mikroradiometer wurde nicht verschlossen, da nur nachts und bei gutem Wetter gemessen wurde und deshalb die äußeren Störungen gering waren. Im übrigen war der ganze Strahlengang sorgfältig abgeblendet gegen Beeinflussung durch nicht gewünschte Strahlung.

Die jeweils benutzten Spaltbreiten sind, auf spektrale Breite umgerechnet, in die Kurven eingezeichnet.

II. Reflexionsmessungen an Kalkspat und Aragonit.

Wie schon erwähnt, fand M. Thomas bei seinen Messungen an Kalkspat das Reflexionsmaximum bei 6,7 μ stark komplex. Die Messung wurde nicht veröffentlicht, da sie nicht sicher genug erschien; bei den ersten Messungen, die ich mit demselben Rhomboeder anstellte, fand ich ein ähnliches Ergebnis. Daraufhin untersuchte ich eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene Kalkspatplatte von 3 cm Durchmesser und 1 cm Dicke[10]). Auch hier erhielt ich eine Feinstruktur, die ich aber nicht für reell halte, denn es ergab sich folgende experimentelle Schwierigkeit:

Bei den Messungen ist es notwendig, die Kristallplatte bezw. den als Vergleichssubstanz benutzten Stahlspiegel bei jeder Einstellung in genau dieselbe Lage zu bringen. Dies wurde zuerst angestrebt durch Benutzung eines Anschlags, der für die ganze Meßreihe fest eingestellt

10) Als Nebenresultat erwähne ich, daß es für die Intensitätsverteilung nicht gleichgültig war, in welcher Orientierung das Rhomboeder benutzt wurde. Auch ergaben sich Unterschiede zwischen Rhomboederfläche und Basis. Da das Maximum bei 6,7 μ nach Nyswander l. c. und allen späteren Beobachtern nur dem o. Strahl angehört, so ist dies Ergebnis unerklärbar. Aehnliches hat J. Koch (Ark. f. Math. Astr. o. Fys. 7, Nr. 9. 1912) beobachtet.

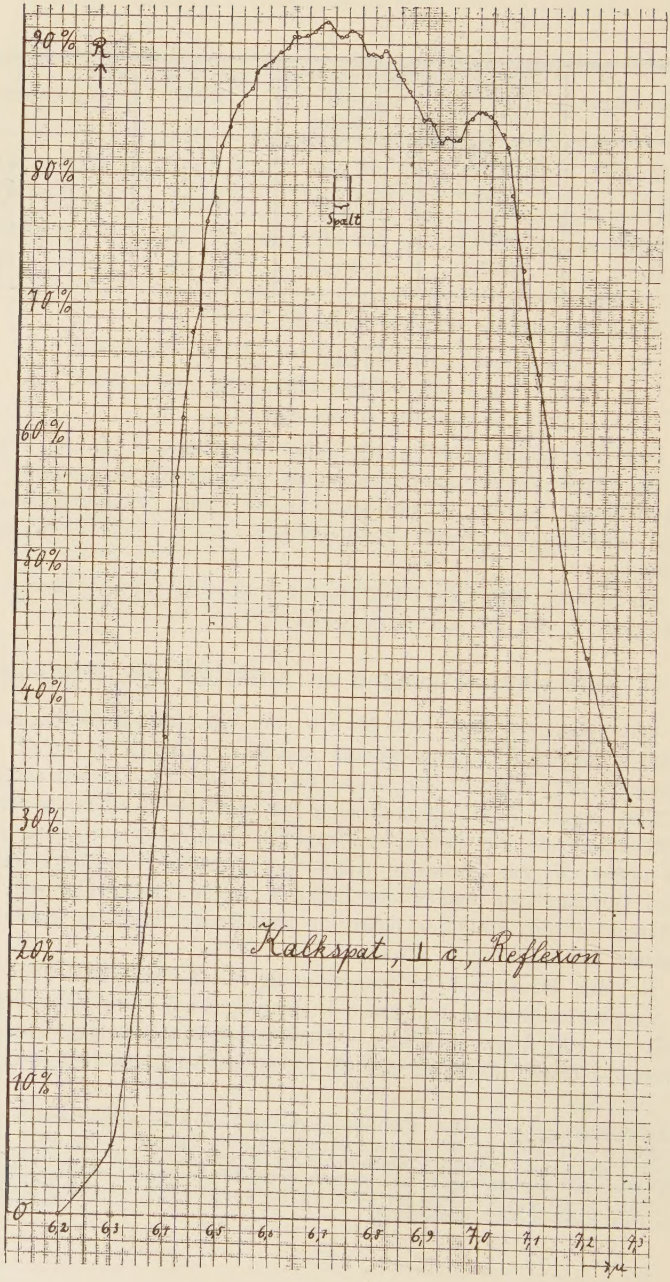

90 %
R
80 %
Spalte
70 %
60 %
50 %
40 %
30 %
20 %
10 %
0
Kalkspat, ⊥ c, Reflexion
6,2
6,3
6,4
6,5
6,6
6,7
6,8
6,9
7,0
7,1
7,2
7,3
μ

Fig. 4

wurde. Dieses Verfahren erwies sich als zu ungenau, da durch Erschütterungen Lageänderungen eintraten. Es wurde deshalb auf alternierende Messungen verzichtet und es wurden Energiekurven aufgenommen bei jeweils für die ganze Meßreihe festgeklemmtem Kristall bezw. Stahlspiegel. Hierbei machte sich der Wasserdampfgehalt der Luft störend bemerkbar. Ich ging daher wieder zu alternierender Messung über, verbesserte aber die Einstellung der reflektierenden Platten in der folgenden Weise:

Mit der reflektierenden Platte wurde ein Spiegel fest verbunden. Mit Hilfe dieses Spiegels und einer Linse wurde in der aus Fig. 3 zu ersehenden Weise ein Bild des Nernstbrenners an der Wand des Zimmers erzeugt. An dieser war eine Marke angebracht, auf die mittels Beobachtung durch ein Fernrohr eingestellt wurde. In Fig. 3 bedeuten N den Nernstbrenner, L die achromatische Linse, K_1 und K_2 die reflektierenden Platten, K_3 und K_4 die mit ihnen verbundenen, etwas höher gelegenen Spiegel, M die Marke an der Wand. Die Entfernung N—M betrug nahezu 3 m, so daß eine Drehung um etwa 10 sec sich schon bemerkbar machte. Diese Drehung entspricht einer Verschiebung auf dem Spektrometerspalt um etwa 0,015 mm, was zu vernachlässigen ist. Die Einstellung selbst geschah mittels einer Feinjustierungsschraube, so daß Lageänderungen durch Erschütterung vermieden wurden. Selbstverständlich wurde dafür gesorgt, daß der neu hinzukommende Strahl auf die Messung selbst nicht einwirkte, was einfach durch Abblenden erreicht werden konnte.

Auch bei dieser Anordnung verschwanden nicht alle Störungen, so daß es nicht möglich war, eindeutig die Existenz oder Nichtexistenz der Feinstruktur zu beweisen. Es fehlten die Mittel, eine wasserdampffreie Apparatur zu erhalten, die vielleicht den Beweis ermöglicht hätte.

Als Ergebnis dieser Versuche an Kalkspat kann Fig. 4 angesehen werden. Sie stellt das Mittel aus etwa 10 alternierend gemessenen Einzelkurven dar; das Reflexionsvermögen wurde dabei auf Silber als Normalsubstanz umgerechnet auf Grund des Reflexionsvermögens des Stahlspiegels, das merklich konstant = 89 % war. Es ist deutlich zu erkennen, daß zwei Hauptmaxima vorhanden sind, wie auch Schaefer und Schubert gefunden haben. Ein von Coblentz l. c. angegebenes bei 6,5 μ ist nicht vorhanden; es scheint auf Störungen durch den Wasserdampf zu beruhen, da auch ich bei den schlechteren Messungen an dieser Stelle ein Maximum erhielt, das aber bei den genaueren Messungen verschwand. Die Wellenlängen der beiden Hauptmaxima sind:

50
40
30
20
10
0
mm Ausschlag
Stahlspiegel
Aragonit
40%
R
30%
20%
10%
0
Spalt
Aragonit, 1. u. 2. M. L.
Reflexion
6,2
6,3
6,4
6,5
6,6
6,7
6,8
6,9
7,0
7,1
7,2
7,3 μ

Fig. 5

6,685 ± 0,005 μ und 6,975 ± 0,005 μ.

Dieses Ergebnis stimmt gut überein mit dem von M. Rusch erhaltenen. Er wandte die Reststrahlenmethode an und bestimmte interferometrisch den Schwerpunkt der Eigenschwingung des Kalkspats zu 6763,2 $\mu\mu$ ± 0,4. Mir scheint indessen seine Genauigkeitsangabe übertrieben, namentlich da auch er die Störungen durch den Wasserdampf, wie seine Kurven zeigen, nicht vermieden hat. Auch die Auflösung in zwei Maxima erhielt Rusch [11]) nicht, da Reststrahlen hierzu überhaupt ungeeignet sind. Außerdem hängt die Lage des Schwerpunkts von der Anzahl der Platten ab, deren Rusch 4 anwandte.

An sonstigen Fehlerquellen sind noch zu erwähnen: Falsche Strahlung war meßbar nicht vorhanden. Da Fehler in der Justierung nicht merkbar waren, so bleiben nur die Fehler in der Dispersionskurve, die aber nur die absolute Lage des Maximums beeinflussen. Eine Schätzung dieses Fehlers wird möglich sein, wenn die in der Phys.-Techn. Reichsanstalt ausgeführten Dispersionsmessungen veröffentlicht sind.

Die Messungen an Aragonit, senkrecht zur 2. Mittel-Linie, sind nicht genau genug, um verwertet werden zu können. Das hat zwei Gründe. Zunächst folgt aus der Orientierung der Platte, daß nur die Hälfte des normalen Reflexionsvermögens resultiert (die Eigenschwingung bei 6,7 μ gehört dem senkrecht zur ersten Mittel-Linie schwingenden Strahl an); sodann war die Platte nur 3 cm² groß, so daß die Energie trotz Verbreiterung des Spalts sehr gering war.

Um den Einfluß des Wasserdampfes zu zeigen, habe ich in Fig. 5 aufgezeichnet die an Stahl bezw. Aragonit reflektierte Energie, sowie das hieraus berechnete Reflexionsvermögen (bezogen auf Stahl). Die Minima der Stahlkurve sind die Absorptionsmaxima des Wasserdampfs. Ihre Lage stimmt gut mit den Messungen von E. v. Bahr [12]) überein. Es ist auffällig, daß die Kurve für R gerade da Maxima besitzt, wo die Stahlkurve Minima hat, was darauf schließen läßt, daß jene nur durch den Wasserdampf bedingt sind.

III. Absorptionsmessungen an Witherit und Eisenspat.

Im Anschluß an das von K. Bormuth l. c. gemessene Absorptionsspektrum des Kalkspats wurde auf dieselbe Weise das Spektrum des Witherits und des Eisenspats zwischen 2 μ und 21 μ gemessen.

11) M. Rusch, Ann. d. Phys. **70**, 373. 1923.
12) E. v. Bahr, verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 741. 1913.

Das Witheritblättchen war 0,25 mm dick; die erste Mittel-Linie bildete mit der Flächennormale einen Winkel von 15°. Das war einerseits von Vorteil, weil dadurch die für den ordentlichen[13]) Strahl wirksame Dicke des Blättchens herabgesetzt wurde, so daß auch Einzelheiten noch gut herauskamen. Anderseits waren Komplikationen zu erwarten wegen der Absorptionsstellen des außerordentlichen Strahles. Die nähere Diskussion dieser Verhältnisse folgt später. Die ausnutzbare Höhe des Blättchens betrug 9 mm. Die Breite ist unwesentlich, da alle Kristalle breiter waren als das auf ihnen erzeugte Bild der Lichtquelle.

Der Eisenspat war 0,14 mm dick, 17 mm hoch und senkrecht zur optischen Achse geschnitten. Trotzdem er aus einer Auswahlsendung als bester herausgesucht wurde, besaß er doch soviel Risse, daß maximal nur etwa 40 % der einfallenden Energie durchgelassen wurde. Daher sind die Messungen an Eisenspat nicht so genau wie die anderen und sie zeigen weniger Einzelheiten; außerdem konnte nur bis 18 μ gemessen werden.

Die Ergebnisse der Messungen zeigt die Tafel am Schluß der Arbeit, auf der die Durchlässigkeit der beiden Kristalle in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen ist. Die Kurven geben Mittelwerte an aus 2 bis 4 Einzelmessungen.

An Hand der Kurven möchte ich auf folgendes hinweisen: Die vier kurzwelligsten Minima (Witherit 2,38 μ, 2,59 μ, 2,855 μ, 3,17 μ; Eisenspat 2,34 μ, 2,53 μ, 2,80 μ, 3,09 μ) bestehen wahrscheinlich aus zwei Teilminimis, die bei einigen auch angedeutet sind. Eine Auflösung gelang nur bei 3,4 μ im Witheritspektrum, sowie bei den von Bormuth gemessenen Karbonaten. Der Abstand der beiden Minima ist bei Witherit: 3,525 — 3,455 = 0,07 μ. Dieser Absorptionsstelle entspricht bei Eisenspat Auslöschung bei 3,41 μ. Ein dem eben besprochenen Minimum sehr ähnliches tritt auf bei 3,99 μ (Witherit) und bei 3,91 μ (Eisenspat).

Es ist dann ein Minimum bei 4,3 μ zu erwähnen, das auch bei Magnesit und Cerussit auftritt und bei Eisenspat schwach angedeutet ist. Die Absorption bei 4,75 μ (W.) bezw. 4,6 μ (E.) ist wieder stärker und bei allen Karbonaten analog. Das Minimum bei 5,12 μ bezw. 5,15 μ ist als reell anzusehen. Es zeigte sich bei viermaliger Messung immer an derselben Stelle, während die Umgebung von Messung zu Messung sich änderte. Aus demselben Grund sind übrigens alle nicht

13) Der Einfachheit halber gebrauche ich auch für zweiachsige Kristalle die unstrenge Bezeichnung ord. und a. ord. Strahl und fasse unter der Bezeichnung ord. Strahl die senkrecht zur l. M.-L. schwingenden Strahlen zusammen. Der a. o. Strahl schwingt dann parallel zur l. M.-L.

erwähnten Minima als nur scheinbar vorhanden zu betrachten. Bei zehn- bis zwanzigmaliger Wiederholung der Messung würden sie wohl verschwinden.

Als auffällig möchte ich noch erwähnen, daß die Partien zwischen den Minimis bei den verschiedenen Substanzen sich in Bezug auf die Größe der Durchlässigkeit nicht gleich verhalten. Besonders deutlich ist dieser Unterschied in meinen Kurven zwischen 3,5 μ und 5 μ zu beobachten.

Kurz vor der großen Auslöschungsstelle tritt bei Witherit genau wie bei den anderen Karbonaten ein scharfes Minimum auf bei 5,66 μ, das bei Eisenspat bei 5,52 μ angedeutet ist. Die Auslöschungsstelle selbst entspricht dem bekannten Reflexionsmaximum der Karbonate.

Erst ab 7,5 μ bei Witherit und 8,5 μ bei Eisenspat wird wieder merklich Energie durchgelassen. Wir sehen bei Witherit einige kleinere Minima bei 7,91 μ, 8,15 μ, 8,47 μ, 8,57 μ, 8,95 μ. Ihre theoretische Deutung bereitet Schwierigkeiten (vgl. weiter unten). Man sieht übrigens, daß die Uebereinstimmung des mit Flußspat- und Steinsalzprisma gemeinsam aufgenommenen Kurvenstücks sehr gut ist.

Von nun an wird das Spektrum, im Gegensatz zu Kalkspat, viel einfacher. Bei Eisenspat tritt nur bei 11,25 μ ein kleines und bei 13,5 μ das dem Reflexionsmaximum bei 13,54 μ entsprechende stärkere Minimum auf. Sodann fällt die Durchlässigkeit stetig bis 18 μ und noch weiter bis 20 μ, wie ich mich durch Stichproben überzeugt habe. Dagegen bleibt die Durchlässigkeit des Witherits ab 15 μ merklich konstant und die des Kalkspats steigt von einem bei 16 μ gelegenen Minimum stetig an.

Bei Witherit treten noch auf ein schwaches Minimum bei 9,4 μ, zwei starke bei 11,2 μ und 11,4 μ, wovon das letztere dem Reflexionsmaximum des a. o. Strahls zuzuordnen ist. Dem dritten Reflexionsmaximum entspricht die Absorptionsstelle bei 14,32 μ.

Eine tabellarische Zusammenstellung dieser Minima ist, in anderem Zusammenhang, in den Tabellen 1—3 gegeben. Dabei sind die Messungen von Dr. Bormuth an Cerussit, Magnesit und Dolomit mit berücksichtigt.

Ueber die Genauigkeit ist zu sagen, daß die relative Lage der Minima bei Witherit auf 1—2 ‰, bei Eisenspat auf 3—4 ‰ genau angegeben ist, abgesehen von den Auslöschungsstellen, bei denen die Angabe des Minimums sehr unsicher ist, so daß mit größeren Fehlern, etwa 5 ‰ gerechnet werden muß. Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei bemerkt, daß diese Angaben nur für die benutzte Dispersion

gültig sind. Es ist wohl möglich, daß bei größerer Dispersion sich einzelne Minima als doppelt herausstellen werden, die bis jetzt nicht aufgelöst werden konnten, so daß bei solchen und auch bei anderen eine Verschiebung eintreten kann, die außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegt.

C. Diskussion der Versuchsergebnisse.

I. Ober- und Kombinationsschwingungen.

§ 1. Die inneren Schwingungen des CO_3-Ions.

Bei anharmonischer Bindung treten bekanntlich[14]) auch die zur Grundschwingung harmonischen Oberschwingungen auf. Auch experimentell hatte man diese Tatsache sowohl an Gasen als auch an festen Körpern nachgewiesen. (Man vergleiche die in der Einleitung zitierten Arbeiten.) Es galt nun, auch die beobachteten Absorptionsstellen der Karbonate zu deuten als ein Ober- und Kombinationsschwingungsspektrum. Mit anderen Worten: Die beobachteten Frequenzen mußten dargestellt werden in der Form

$$\nu = \Sigma s_p \nu_p, \quad p = 1, \ldots n,$$

wenn ν_p die Grundschwingungen und n deren Anzahl bedeuten und die s_p ganze Zahlen sind.

Bei den Grundschwingungen haben wir zu unterscheiden zwischen den „inneren" Eigenfrequenzen, d. h. denen, die allen Karbonaten gemeinsam sind und dem CO_3-Ion zugeschrieben werden, und den Eigenfrequenzen, die den Schwingungen zwischen Metall und CO_3-Radikal zugehören. Da hier der eine schwingende Bestandteil sich von Substanz zu Substanz ändert, so sind diese Frequenzen nicht allen Karbonaten gemeinsam. Wegen der großen Masse des CO_3-Ions liegen die letzteren im langwelligen Ultrarot ($\lambda > 20\ \mu$), die ersteren im kurzwelligen.

Wir wenden uns zunächst den inneren Schwingungen des CO_3-Ions zu. Als deren Grundschwingungen betrachten wir nach Schaefer

14) Vgl. G. Hettner, Zs. f. Phys. **1**, 345. 1920.

und Schubert l. c. die den von ihnen gemessenen Reflexionsmaxima entsprechenden Frequenzen[15]):

$$\nu_1 = \text{ca. } 6{,}7\ \mu,\ \nu_2 = \text{ca. } 14\ \mu \text{ (ord. Strahl)}$$
$$\nu_3 = \text{ca. } 11\ \mu \text{ (a. o. Strahl)}$$

Auf theoretischem Weg gelangt Kornfeld[16]) zu dem gleichen Ergebnis, indem er die Schwingungstheorie einer „Dreiecksmolekel" durchführt unter der Annahme rein polarer Bindung zwischen den C- und den O-Atomen und mittels Einführung der Deformierbarkeit bezw. Polarisierbarkeit eines Ions, die das Verhältnis angibt zwischen dem erregten elektrischen Moment und dem erregenden elektrischen Feld. Durch die Deformation der Ionen werden Dipole erzeugt, deren Energie berücksichtigt wird. Außer den obigen drei Schwingungen erhält er noch eine optisch inaktive ν_0 bei etwa 7,5 μ.

Es stellte sich nun heraus, daß es notwendig war, auch diese inaktive Schwingung zu Hilfe zu nehmen. Es war dann nämlich möglich, fünf anderweitig nicht zu erklärende Minima zu deuten. Die Lage der inaktiven Schwingung wurde berechnet aus dem Minimum bei 3,9 μ, das als $\nu_0 + \nu_1$ gedeutet wurde. Diese Deutung erscheint als die ungezwungenste, namentlich deshalb, weil die beiden Minima bei 3,4 μ und 3,9 μ sich sehr ähneln und da man annehmen kann, daß ν_0, da inaktiv, den anderen Frequenzen keine Struktureigentümlichkeiten aufzwingen wird, so kann man wohl $\nu_0 + \nu_1$ und $2\nu_1$ als so nahe verwandt miteinander ansehen, daß unsere Deutung gerechtfertigt ist. Die aus $\nu_0 + \nu_1$ berechnete Lage weicht ziemlich stark von dem Kornfeldschen theoretischen Wert ab. Da aber dessen Rechnung doch nur näherungsweise gilt, so hat dies nichts zu bedeuten.

Zur Rechnung wurden die von Schaefer und Schubert beobachteten Werte für die Grundfrequenzen benutzt. Dazu ist grundsätzlich zu bemerken, daß eine strenge Rechnung die Grundschwingungen aus Absorptionsmessungen zu entnehmen hätte, was aber aus experimentellen Gründen nicht möglich ist.

Das Ergebnis der Rechnung ist dargelegt in Tabelle 1 und Fig. 6.

Die in der Tabelle nicht berücksichtigten Kombinationen treten nicht auf oder werden von anderen überdeckt. So fällt z. B. ν_1 mit

---

15) Im folgenden schreibe ich statt $\nu_1 = \dfrac{2\pi c}{6{,}7}\dfrac{1}{\text{sec}}$: $\nu_1 = 6{,}7\,\mu$

und entsprechend für die anderen Frequenzen. Das ist bei komplizierten Kombinationen bequemer.

16) H. Kornfeld, Zs. f. Phys. **26**, 205. 1924.

$2\nu_2$ und $\nu_1 + \nu_2$ mit $3\nu_2$ zusammen. Bei den mit $\times$ bezeichneten Stellen ist der Kristall undurchlässig, so daß keine Beobachtungen vorliegen.

Zur näheren Erläuterung möge dienen:

1. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist gut, wenn man folgendes berücksichtigt: Das Reflexionsmaximum bei 6,7 μ ist doppelt, was nach Brester[17]) auf eine Unsymmetrie im Bau der CO_3-Molekel zurückzuführen ist. Dasselbe ist bei der Oktave der Fall, und zwar bei allen daraufhin näher untersuchten Karbonaten. Während aber bei 6,7 μ die kurzwellige Schwingung die stärkere ist, ist es bei den Oberschwingungen in Absorption die langwelligere. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht aufgeklärt. Wahrscheinlich ist mangelhafte Auflösung schuld. Die Lage einer Oberschwingung wird demnach scheinbar zu weit nach längeren Wellen verschoben zu liegen kommen. Dies ist auch, wie man in Fig. 6 sieht, im allgemeinen der Fall. In Tabelle 1 ist die Beobachtung verglichen mit den berechneten Aufspaltungen. Bei den kurzwelligsten Minimis ist das Dublett oft nur angedeutet, infolgedessen die Lage der beobachteten Dubletts falsch angegeben sein könnte, so daß mit besserer Uebereinstimmung zu rechnen ist, falls eine größere Auflösung zur Verfügung steht.

2. Die Intensitäten sind, wie es sein muß, annähernd abgestuft nach der „Ordnung" Σs_p der Kombinationsschwingung. Je größer Σs_p um so kleiner die Intensität. Selbst Einzelheiten sind zu verstehen. Z. B. ist ν_2 schwächer als ν_1; folglich ist auch $\nu_1 + \nu_2$ schwächer als $2\nu_1$, $\nu_2 + \nu_0$ schwächer als $\nu_1 + \nu_0$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_0$ schwächer als $2\nu_1 + \nu_0$. Dagegen ist allerdings $3\nu_1$ schwächer als $2\nu_1 + \nu_2$

3. Das bei etwa 5,1 μ auftretende Minimum ist als $\nu_1 + \nu_0$ gedeutet, müßte also eigentlich dem a. o. Strahl angehören, vorausgesetzt, daß überhaupt ν_1 mit ν_0 kombinieren kann, was nicht selbstverständlich ist, da, wie wir später sehen werden, die Schwingung der Moleküle bei ν_0 senkrecht zur Achse stattfindet. Wir haben verschiedene Erklärungsmöglichkeiten für das Auftreten dieses Minimums.

a) Zunächst könnte man denken, der Kristall sei nicht genau geschnitten und es trete deshalb auch eine Schwingung des a. o. Strahls auf. Diese Deutung ist deshalb unrichtig, weil gerade bei Witherit, der doch um 15° falsch geschnitten war, dieses Minimum schwächer hervortritt.

17) C. J. Brester, Zs. f. Phys. **24**, 324. 1924 und Dissertation Utrecht.

Tabelle 1.

Die inneren Schwingungen.

Komb.	Kalkspat		Dolomit		Magnesit		Eisenspat		Witherit		Cerussit	
$\nu_1 \perp$	6,7 u. 7,0 μ		6,9 μ		6,69 μ		6,77 μ		6,85 μ		7,06 μ	
$\nu_2 \perp$	14,16		14,7		13,78		13,54		14,48		15,00	
ν_0	9,10		9,19		9,39		9,33		9,57		10,10	
$\nu_3 \parallel$	11,38		11,45		11,25		11,53		11,61		12,00	
	ber.	beob.	1) ber.	beob.	1) ber.	beob.	ber.	beob.	1) ber.	beob.	1) ber.	beob.
$2\nu_1$	3,50 3,35	3,47 3,35	3,57 3,45	3,50 3,38	3,44 3,34	3,47 3,33	3,36	3,41	3,49 3,42	3,525 3,455	3,60 3,53	3,67 3,60
$\nu_1 + \nu_2$	4,64 4,52	4,64 4,50?	4,71	4,63	4,53	4,60	4,41	4,60	4,65	4,75	4,79	4,92
$\nu_1 + \nu_0$	3,90	3,93 (3,87)	3,93	3,97 (3,89)	3,88	3,94 3,82	3,91	3,91	3,95	3,99 (3,92)	4,10	4,15 (4,05)
$\nu_2 + \nu_0$	5,52	5,545	5,67	5,58	5,58	5,55	5,38	5,52	5,77	5,66	6,04	5,80
$\nu_3 + \nu_0$	5,12	5,15	5,09	5,13	5,12	5,10	5,16	5,15	5,24	5,12	5,49	5,40
$3\nu_1$	2,33 2,23	2,33 2,30	2,38 2,30	2,37 2,325	2,30 2,23	2,33 2,29	2,26	2,34 2,27	2,33 2,28	2,388 2,35	2,40 2,35	2,497? 2,44
$2\nu_1 + \nu_2$	2,80 2,70	2,786 2,74?	2,87 2,80	2,92 2,89	2,76 2,70	2,78 2,73	2,67	2,80 —	2,82 2,77	2,855 2,84	2,90 2,85	2,928 2,955?
$2\nu_1 + \nu_0$	2,53 2,46	2,533 2,5 ?	2,57 2,51	2,57 2,53	2,52 2,47	2,53 2,48	2,48	2,53 2,485	2,56 2,52	2,595 2,54	2,66 2,62	2,677 2,645
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_0$	3,10 3,05	3,10 3,04	3,11 3,16	3,14 3,17	3,08 3,04	3,10 3,05	3,00	3,09 3,05	3,16 3,13	3,17 3,16	3,28 3,25	3,26 3,30
$\nu_1 - \nu_2$	12,9	12,7 ?	13,0	12,9 ?	13,0	—	14,5	—	13,0	—	13,3	13,68?
$2\nu_1 - \nu_2$	4,41	—	4,50	—	4,42	4,46	4,62	4,3?	4,49	4,33	4,61	4,68? 4,53
$2\nu_1 - \nu_0$	5,31	—	5,53	—	5,20	5,10?	5,31	—	5,34	—	5,41	5,4 ?
$\nu_1 + \nu_0 - \nu_2$	5,34	—	5,37	—	5,46	—	5,68	—	5,52	—	5,74	5,8 ?
$\nu_1 + \nu_2 - \nu_0$	9,0	9,02?	9,8	9,85	8,50	8,43	8,37	×	9,42	9,4	9,13	9,11

1) Aufspaltung berechnet aus $2\nu_1$. 2) Die in Klammern stehenden Minima sind nur angedeutet. Zur Rechnung wurde ein Mittelwert benutzt.

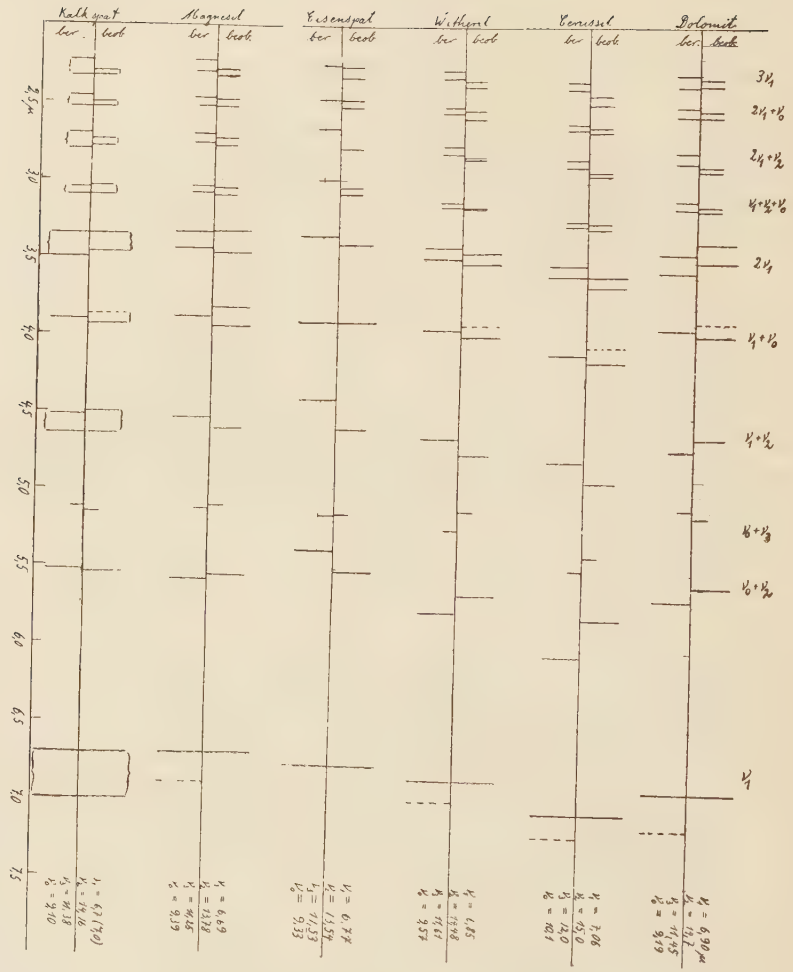


Fig. 6

b) Man könnte die beobachtete Schwingung auch auffassen als einen Differenz„ton". Wie Tabelle 1 ausweist, wird dabei die Uebereinstimmung sehr viel schlechter und außerdem tritt gerade $\nu_1 - \nu_2$, das doch stärker sein müßte, nicht auf. Eine nähere Diskussion des Auftretens von Differenzschwingungen wird im nächsten Paragraphen gegeben.

c) Eine Deutung als stark verstimmte Duodezime von ν_2 ist unwahrscheinlich, schon wegen mangelnder Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Aber auch die Größe der Verstimmung ist unwahrscheinlich und läßt sich experimentell nicht prüfen, höchstens durch Messung der Temperaturabhängigkeit, da Grundton und Oberschwingung dabei wohl gleiches Verhalten zeigen werden, während nicht verwandte Schwingungen sich verschieden verhalten werden.

d) Eine vierte Erklärungsmöglichkeit, die speziell das Auftreten von $\nu_3+\nu_0$ plausibel zu machen sucht, sei in folgendem gegeben.

Sind in der potentiellen Energie höchstens quadratische Glieder enthalten, d. h. haben wir harmonische Schwingungen, so sind die Bewegungsgleichungen linear. Ihre Lösung für den Fall des CO_3-Moleküls ist von Kornfeld angegeben und soll in § 4 dieses Kapitels in Bezug auf die mechanischen Schwingungen näher diskutiert werden. Es ergeben sich, wie schon erwähnt, zwei aktive Schwingungen mit Moment senkrecht zur Achse, eine inaktive, deren Moment verschwindet (die Atome schwingen in der Modellebene), und eine mit Moment parallel zur Achse bezw. 1. M.-L.

Haben wir nun anharmonische Oszillatorensysteme, wie es durch die Existenz der Oberschwingungen gefordert wird, dann sind die Bewegungsgleichungen nicht mehr linear, die Kornfeldsche Lösung gilt nicht mehr. Anders ausgedrückt: Es existieren keine „Normalkoordinaten" mehr, da diese nur dann vorhanden sind, wenn kinetische und potentielle Energie durch dieselbe Transformation als Summen von Quadraten sich darstellen lassen. Die Schwingungen sind miteinander gekoppelt, so daß die kristallographischen Vorzugsrichtungen ihre Bedeutung für den Schwingungsvorgang verlieren. Das elektrische Moment wird also im allgemeinen nicht mehr in die kristallographisch ausgezeichneten Richtungen fallen und eine inaktive Schwingung könnte aktiv werden, natürlich nur in geringem Maße. Ob dieser Fall bei unserem speziellen Problem tatsächlich zutrifft, müßte erst näher untersucht werden.

In Anwendung auf die Schwingung $\nu_3 + \nu_0$ deren Komponenten verschiedenen Schwingungsrichtungen angehören, ergibt sich:

Sowohl ν_3 als auch ν_0 besitzen Komponenten in beiden ausgezeichneten Schwingungsrichtungen, da sie ja irgendwie schief gegen diese schwingen. Wir bezeichnen sie in leichtverständlicher Weise mit $\nu_{3\perp}$, $\nu_{3\parallel}$, $\nu_{0\perp}$, $\nu_{0\parallel}$. Die Intensitäten sind so verteilt, daß eine ursprünglich senkrechte Schwingung nun eine starke senkrechte und

eine schwache parallele Komponente besitzt und entsprechend für eine ursprünglich parallele Schwingung.

Die Komponenten kombinieren nun in folgender Weise:

1. $\nu_{0\perp}$ (stark) $+\nu_{3\perp}$ (schwach) $= (\nu_0+\nu_3)_\perp$ (schwach).

Diese Schwingung ist bei einer senkrecht geschnittenen Platte zu beobachten.

2. $\nu_{0\parallel}$ (schwach) $+ \nu_{3\parallel}$ (stark) $= (\nu_0+\nu_3)_\parallel$ (schwach).

Dies ist zu beobachten bei Untersuchung im a. o. Strahl.

Eine derartige Erklärung könnte möglicherweise auch in Anwendung kommen auf die verschiedene Intensitätsverteilung im Reflexionsmaximum bei 6,7 μ bei verschiedener Orientierung des Kristalls. Es könnte eine parallele Komponente vorhanden sein, die sich zwar im a. o. Strahl wegen ihrer Kleinheit nicht bemerkbar macht, wohl aber durch ihren Einfluß auf die Intensität des Reflexionsmaximums, wenn man nicht genau senkrecht zur Achse mißt. (Vergl. auch § 4.)

Diese Deutungen ließen sich experimentell prüfen an einer parallel zur Achse geschnittenen Platte bei Untersuchung im polarisierten Licht.

Bei Gültigkeit der Deutung a) muß die Absorption stärker werden, bei b) ist das Minimum für den a. o. Strahl überhaupt nicht vorhanden, ebenso bei c); bei d) endlich muß das Minimum auch im parallel zur Achse polarisierten Licht in schwacher Intensität erscheinen.

Im Anschluß hieran möchte ich erwähnen, daß derartige Messungen noch den Vorteil haben, daß die Verhältnisse bei dem a. o. Strahl einfacher liegen wegen der kleineren Zahl von Grundschwingungen, so daß eine Klärung leichter erscheint.

§ 2. Das Auftreten von Differenzschwingungen.

An und für sich ist es wohl möglich, daß auch Differenztöne im Spektrum auftreten, doch ist es unwahrscheinlicher als das Auftreten der Summationsschwingungen gleicher Ordnung[18]). Die Ursache ist quantentheoretischer Natur. Bei den Summationsschwingungen hat (in Absorption) der Anfangszustand geringere Energie als der Endzustand, während bei Differenzschwingungen die Anfangsenergie der einen Grundschwingung größer ist als die Energie im Endzustand. Bei gewöhnlicher Temperatur ist aber ein derartiger Zustand unwahrscheinlich, doch sind im Spektrum der Kohlensäure im hiesigen Institut mit Sicherheit Differenzschwingungen nachgewiesen, natürlich mit geringer Intensität[19]).

18) Vgl. G. Hettner, Zs. f. Phys. **31**, 276, 1925.
19) Cl. Schaefer u. B. Philipps, Zs. f. Phys. **36**, 641, 1926.

In Tabelle 1 sind auch die Differenzfrequenzen eingetragen. Man sieht, daß nur unter großen Vorbehalten gesagt werden kann, daß ein Auftreten von derartigen Kombinationen nachgewiesen sei. $\nu_1 - \nu_2$, das doch am stärksten sein müßte, tritt mit einiger Wahrscheinlichkeit bei Kalkspat, Dolomit und Cerussit auf, dagegen sicherlich nicht bei Witherit, Eisenspat und Magnesit. $\nu_1 + \nu_2 - \nu_0$ scheint überall vorhanden zu sein. Es käme noch $\nu_1 - \nu_2$ in Betracht, das bei den drei letzten Kristallen der Tabelle 1 als vorhanden angesehen werden darf, da eine andere Deutung dieser Minima nicht möglich scheint. Bei Eisenspat ist $2\nu_1 - \nu_2$ nur angedeutet. Messungen bei höherer Temperatur könnten diese Frage der endgültigen Lösung näherbringen.

§ 3. Die „äußeren" Schwingungen zwischen Metall- und CO_3-Ion.

Die äußeren Eigenschwingungen liegen wegen der großen Masse des CO_3-Radikals im langwelligen Ultrarot. Ihre Lage ist von Liebisch und Rubens l. c. bestimmt worden mit der Reststrahlenmethode. Wir benutzen ihre Werte als Grundlage der Rechnung. In der Tabelle 2 sind die möglichen Kombinationen, soweit sie beobachtet werden konnten, zusammengestellt. Dabei ist zu beachten, daß bei Witherit auch die dem a. o. Strahl zugeordneten Schwingungen auftreten können.

Die Intensitäten sind nicht im Einklang mit der Forderung großer Intensität bei kleiner Ordnung und umgekehrt; dies ist aber auch nicht notwendig, doch zeigt diese Tatsache, daß dieser Teil des Spektrums noch zum guten Teil ungeklärt ist, schon deshalb, weil eine Reihe von Minimis überhaupt noch nicht erklärt werden konnte. So läßt sich das Minimum bei 11,25 μ im Spektrum des Eisenspats nicht erklären oder nur dann, wenn man es zu der „parallelen" Grundschwingung bei 11,53 μ in Beziehung setzen will.

Möglicherweise sind auch hier eine oder mehrere inaktive Schwingungen zu berücksichtigen, doch läßt sich hierüber nichts aussagen.

Ferner besteht die Möglichkeit, zu besserer Uebereinstimmung zu gelangen, wenn man nicht die Reflexions-, sondern die (unbekannten) Absorptionsmaxima der Rechnung zu Grunde legt. Diese könnte man zwar nach Försterling[20]) berechnen, doch ist eine derartige Rechnung nicht genau genug, um beweisend zu sein. Doch scheint hier die Verschiebung in dem von Försterling geforderten Sinn vorhanden zu sein, d. h. $\lambda_{Refl.} < \lambda_{Abs.}$ was, wie später erörtert werden wird, bei den inneren Schwingungen nicht der Fall ist.

20) K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 577. 1920.

Tabelle 2.

Die äußeren Schwingungen.

Komb.		Kalkspat		Eisenspat		Witherit	
⊥	$\bar{\nu}_1$	30 μ		30 μ		46,5 μ	
⊥	$\bar{\nu}_2$	55 μ		51 μ		—	
⊥	$\bar{\nu}_3$	94 μ		—		—	
∥	$\bar{\nu}_4$	— ×		— ×		55 μ	
		ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
	$2\bar{\nu}_1$	15,0	15,0 ?	15,0	—	23,2	—
	$\nu_1 + \nu_0$	7,0	—	7,1	—	7,93	7,91
	$\nu_1 + \nu_2$	9,51	9,65	8,9	—	11,04	11,2 ?
	$\nu_2 + \nu_0$	7,99	8,0	7,9	—	—	—
	$\bar{\nu}_2 + \nu_2$	11,1	11,2	10,2	—	—	—
	$\bar{\nu}_3 + \nu_0$	8,5	8,5	—	—	—	—
	$\nu_3 + \nu_2$	12,1	12,2	—	—	—	—
	$\nu_4 + \nu_0$	—	—	—	—	8,18	8,15
	$3\bar{\nu}_1$	10,0	10,16	10,0	—	15,5	—
	$2\nu_1 + \nu_2$	7,2	—	6,9	—	8,76	8,95
	$2\nu_2 + \nu_2$	9,24	9,2	8,4	—	—	—
	$2\nu_3 + \nu_2$	10,75	10,8	—	—	—	—
	$\bar{\nu}_1 + \nu_2 + \nu_3$	16,1	16,4	—	—	—	—
	$2\nu_4 + \nu_2$	—	—	—	—	9,48	9,4
	$\nu_1 - 2\bar{\nu}_2$	8,85	8,85	9,05	—	9,7	××

Es wäre noch zu bemerken, daß sich auch hier die in § 1 dieses Kapitels auf S. 21 unter d) dargelegte Anschauung anwenden ließe, aber mit sehr viel größerer Unsicherheit. Ueberhaupt ist die Tab. 2 nur als erster Erklärungsversuch anzusehen. Messungen im polari-

× Nicht berücksichtigt, da Kristall senkrecht geschnitten.

×× $\nu_1 - 2\bar{\nu}_1$

Tabelle 3.

Kalkspat	Dolomit	Magnesit	Eisenspat	Witherit	Cerussit	ungef. Intens.	Komb.
2,33 μ	2,37 μ	2,33 μ	2,34 μ	2,388 μ	2,497 μ	10	$3\nu_1$
2,533	2,57	2,53	2,53	2,595	2,677	20	$2\nu_1 + \nu_0$
2,786	2,92	2,78	2,80	2,855	2,928	20	$2\nu_1 + \nu_2$
3,10	3,14	3,10	3,09	3,17	3,26	20	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_0$
3,40	3,43	3,40	3,41	3,49	3,63	80	$2\nu_1$
3,90	3,94	3,91	3,91	3,99	4.15	80	$\nu_1 + \nu_0$
—	—	—	4,3 ?	4,33	4,53 4,68	5	$2\nu_1 - \nu_2$
4,64	4,63	4,60	4,60	4,75	4,92	40	$\nu_1 + \nu_2$
5,15	5,13	5,10	5,15	5,12	5,40	5	$\nu_3 + \nu_0$
5,545	5,60	5,60	5,52	5,66	5,8	60	$\nu_2 + \nu_0$
ca. 7	ca. 7	ca. 7	ca. 7	ca 7	ca. 7	100	ν_1

Kalkspat	Intens.	Komb.	Kalkspat	Intens.	Komb.
8,0 μ	2	$\nu_2 + \nu_0$	10,8 μ	10	$2\nu_3 + \nu_2$
8,5	20	$\nu_3 + \nu_0$	11,2	20	$\nu_2 + \nu_2$
8,85	10	$\nu_1 - 2\nu_2$	11,7	15	———
9,02	10	$\nu_1 + \nu_2 - \nu_0$	12,2	15	$\nu_3 + \nu_2$
9,20	10	$2\nu_2 + \nu_2$	12,7	20	$\nu_1 - \nu_2$
9,65	10	$\nu_1 + \nu_2$	13,2	15	———
9,85	10	———	13,92	90	ν_2
10,16	10	$3\nu_1$	15,0	10	$2\nu_1$
10,4	20	———	16,5	20	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$

Eisenspat	Intens.	Komb.	Witherit	Intens.	Komb.
11,25 μ	5	ν_3 ?	7,91 μ	1	$\nu_1 + \nu_0$
ca. 13,5	100	ν_2	8,15	5	$\nu_1 + \nu_0$
			8,47	1	———
			8,57	20	———
			8,95	20	$2\nu_1 + \nu_2$
			9,4	10	$\nu_1 + \nu_2 - \nu_0$
			11,2	30	$\nu_1 + \nu_2$
			11,4	40	ν_3
			14,32	90	ν_2

sierten Licht müßten zunächst die Aufgabe lösen, ob äußere und innere Schwingungen kombinieren können, was bei dem komplizierten Spektrum des Kalkspats nur bei den einfacheren Verhältnissen im a. o. Strahl geschehen kann. Die Tatsache aber, daß bei dem so einfachen Eisenspat- oder Witheritspektrum unsere Deutung fast völlig versagt, namentlich was die Intensitätsverhältnisse betrifft, macht den hypothetischen Charakter dieser Betrachtungen noch deutlicher, wobei in Betracht zu ziehen ist, daß wir nur bis zu Oberschwingungen dritter Ordnung gegangen sind.

Der besseren Uebersicht halber geben wir in Tabelle 3 noch eine Zusammenstellung sämtlicher beobachteter Minima und ihrer Erklärung nach Wellenlängen geordnet.

§ 4. Die mechanischen Schwingungen des CO_3-Ions.

Um uns ein anschauliches Bild der Vorgänge im CO_3-Molekül zu machen, bestimmen wir noch die mechanischen Schwingungen des Systems, wie sie den ultraroten Eigenfrequenzen zu Grunde liegen. Die Rechnung ist eine einfache Anwendung der Kornfeldschen Gleichungen.

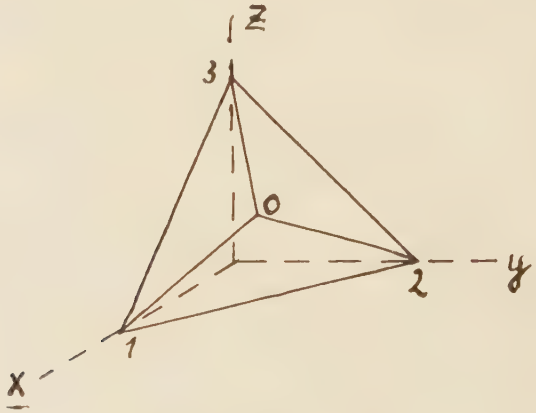


Fig. 7

Die mit Rücksicht auf die Symmetrie des Systems aufgestellten Schwingungsgleichungen lassen sich durch folgenden zyklischen Ansatz lösen:

$$
\begin{array}{llll}
u_{0x} = U_0 & u_{1x} = U_1 & u_{1y} = U_2 & u_{1z} = U_3 \\
u_{0y} = U_0\,\varepsilon & u_{2y} = U_1\,\varepsilon & u_{2z} = U_2\,\varepsilon & u_{2x} = U_3\,\varepsilon \\
u_{0z} = U_0\,\varepsilon^2 & u_{3z} = U_1\,\varepsilon^2 & u_{3x} = U_2\,\varepsilon^2 & u_{3y} = U_3\,\varepsilon^2
\end{array}
\qquad (1)
$$

Hierbei ist:

$\varepsilon^3 = 1$, u_{ox} die Verrückung des C-Atoms in der x-Richtung und entsprechend die anderen u-Werte. Das benutzte Koordinatensystem ist aus Fig. 7 ersichtlich (O = C-Atom, 1, 2, 3 = O-Atome).

Zwischen den U_i bestehen nach dem Flächen- und Schwerpunktsatz die Beziehungen:

$$(2) \qquad U_2 = -\frac{1}{3}\frac{m_0}{m_1}\frac{\varepsilon+2}{1+\varepsilon^2}U_0 - \frac{1}{1+\varepsilon^2}U_1$$

$$U_3 = -\frac{1}{3}\frac{m_0}{m_1}\frac{\varepsilon^2+2}{1+\varepsilon}U_0 - \frac{1}{1+\varepsilon}U_1 ,$$

wo m_0 = Masse des C-Atoms, m_1 = Masse des O-Atoms, also

$$\frac{m_0}{m_1} = {}^{12}/_{16} = {}^{3}/_{4}$$

Nach Kornfeld ist zur Berechnung der inaktiven Schwingung ν_0 zu setzen:

$$\varepsilon = 1, \quad U_0 = 0, \quad U_1 \text{ beliebig.}$$

Wir erhalten aus (2):

$$U_2 = -\,{}^{1}/_{2}U_1 = U_3$$

Daher aus (1):

$$u_{ox} = u_{oy} = u_{oz} = 0$$
$$u_{1z} = u_{1y} = -\,{}^{1}/_{2}u_{1x}$$
$$u_{2x} = u_{2z} = -\,{}^{1}/_{2}u_{2y} = -\,{}^{1}/_{2}u_{1x}$$
$$u_{3y} = u_{3x} = -\,{}^{1}/_{2}u_{3z} = -\,{}^{1}/_{2}u_{1x}$$

Das bedeutet, wie man sich leicht geometrisch überzeugt: Die drei O-Atome schwingen in Phase in Richtung der Verbindungslinie C-O. Das C-Atom bleibt in Ruhe. Die Schwingung ist inaktiv, da die Schwerpunkte der positiven und der negativen Ladungen dauernd in Ruhe bleiben. (Vergl. Fig. 8.)

Für ν_3 setzen wir

$$U_0 \quad \text{beliebig}, \quad U_1 = 0$$
$$\varepsilon = 1, \quad 1+\varepsilon+\varepsilon^2 \quad 3$$

Aus (2):

$$U_2 = -\,{}^{1}/_{2}\frac{m_0}{m_1}U_0 = U_3$$

Aus (1):

$$u_{ox} = u_{oy} = u_{oz} = \text{beliebig} > 0$$

$$u_{1y} = u_{1z} = -\tfrac{1}{2}\,\frac{m_0}{m_1}\,u_{ox}$$

$$u_{2z} = u_{2x} = -\tfrac{1}{2}\,\frac{m_0}{m_1}\,u_{ox},\quad u_{1x} = u_{2y} = u_{3z} = 0$$

$$u_{3x} = u_{3y} = -\tfrac{1}{2}\,\frac{m_0}{m_1}\,u_{ox}$$

Anders geordnet: $u_{1x} = 0$, $u_{1y} = u_{1z}$

$u_{2y} = 0$, $u_{2x} = u_{2z}$

$u_{3z} = 0$, $u_{3x} = u_{3y}$

D. h.: das C-Atom schwingt senkrecht zur Modellebene. Das O-Atom 1 schwingt in der y—z-Ebene in der Weise, daß die Projektion der Bahn auf die Modellebene in die Linie C-O fällt. Analoges gilt für die anderen O-Atome. Die Verhältnisse werden erläutert durch Fig. 8 und 9. Fig. 8 von „oben" gesehen, Fig. 9 „von der Seite". Der Schwerpunkt des ganzen Systems bleibt in Ruhe (innere Schwingung!), die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen schwingen senkrecht zur Modellebene, also parallel zur optischen

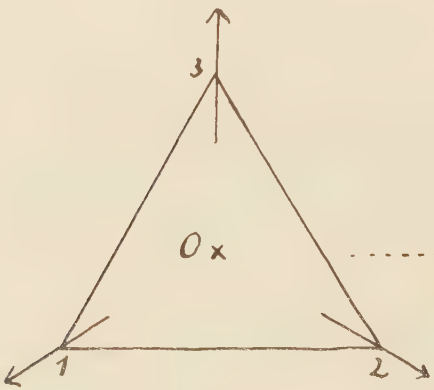


Fig. 8

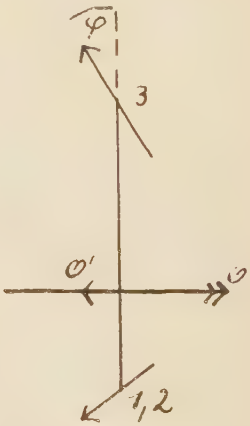


Fig. 9

Achse. Die Phasenverhältnisse werden in der Figur durch Pfeile in leichtverständlicher Weise markiert.

Figur 9 ist gegen Figur 8 um 90° um eine in der Papierebene liegende, zu 0—3 parallele Achse gedreht, der Winkel φ also unverzerrt dargestellt. Für φ gilt: $\operatorname{tg}\varphi = \sqrt{2}$, $\varphi = 54^0\ 44'\ 09''$. In den Figuren ist $m_0 = m_1$ angenommen. O = C-Atom, O′ = Schwerpunkt der O-Atome.

Für ν_1 und ν_2 gilt:

$$\varepsilon = -\tfrac{1}{2}(1 \pm i\sqrt{3}) \ , \ \varepsilon^2 = -\tfrac{1}{2}(1 \mp i\sqrt{3})$$
$$1 + \varepsilon + \varepsilon^2 = 0$$

Wenn wir dies in (1) und (2) einführen, so erhalten wir unter Voraussetzung reeller U-Werte folgende Gleichungen für die Verrückungen und bei Rechnung mit dem oberen Vorzeichen von ε und ε^2:

$$u_{ox} \quad \text{beliebig},$$
$$u_{oy} = (-\tfrac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2})\ u_{ox}$$
$$u_{oz} = (-\tfrac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2})\ u_{ox}$$
$$u_{1x} = -\tfrac{2}{3}\frac{m_0}{m_1}\ u_{ox} = -\tfrac{1}{2}\ u_{ox}$$
$$u_{1y} = u_{1z} = -\tfrac{1}{2}\ u_{1x}$$
$$u_{2x} = u_{2z} = -\tfrac{1}{2}\ u_{2y} = (-\tfrac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2})\ u_{1z}$$
$$u_{3x} \quad u_{3y} = -\tfrac{1}{2}\ u_{3z} = (-\tfrac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2})\ u_{1z}$$

Das ergibt folgende Schwingung (Fig. 10): Die O-Atome schwingen in der Modellebene in Richtung der Symmetrielinien. Das C-Atom bewegt sich ebenfalls in der Modellebene. Die Amplituden sind verschieden groß (vergl. Rechnung und Fig. 10). Der Gesamtschwerpunkt bleibt, wie immer, erhalten. Die Schwingung besitzt ein Moment senkrecht zur optischen Achse. In der Figur ist $m_0 = m_1$. Die Amplitudenänderung ist in falschem Verhältnis gezeichnet.

Alle diese Aussagen sind ohne weiteres aus den Gleichungen ablesbar. Z. B. ist $\Sigma\, u_{ix} = 0$, d. h. die Atome bleiben dauernd in der Modellebene. Die Aussagen über den Schwerpunkt ergeben sich durch Einsetzen der Verrückungen in den Ausdruck für den Schwerpunktsatz usw.

Für das untere Vorzeichen von ε und ε^2 vertauschen sich die Punkte *2* und *3*. Ferner sind aus Symmetriegründen auch die Schwin-

gungen möglich, die aus der eben betrachteten durch zyklische Vertauschung der Punkte 1, 2 und 3 hervorgehen. Weiter ist zu beachten, daß wir nur die Lösung für reelles U betrachtet haben, da wir ja nur ein erläuterndes Beispiel haben wollten. Es gibt aber nach Brester l. c. unendlich viel Schwingungsmöglichkeiten mit einem Moment senkrecht zur Achse. Diese gehören zu komplexem U.

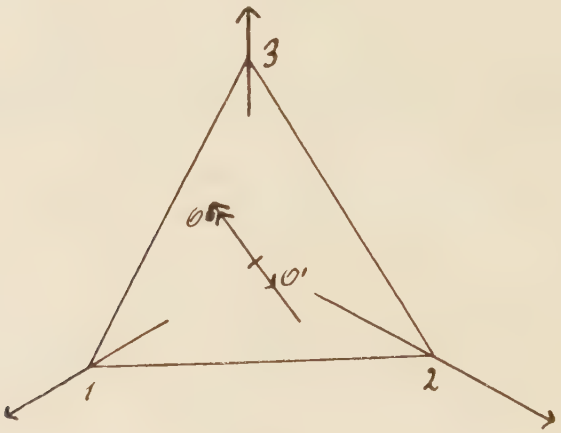


Fig. 10

Wir haben bisher nur die symmetrische Anordnung der Atome betrachtet. Wie schon erwähnt, fordert aber die Tatsache der Verdoppelung des dem o. Strahl angehörenden Reflexionsmaximums eine Unsymmetrie, die wir im Anschluß an Brester[21]) erörtern wollen.

Bei einer Verzerrung der Normalform des CO_3-Ions haben wir zu erwarten, daß die inaktive Schwingung schwach aktiv wird. Wir lassen sie unberücksichtigt, da sie sich kaum direkt wird feststellen lassen. Es sind nun außer dem Normalfall noch folgende Fälle möglich:

1) Gleichschenkeliges ebenes „Dreieck" (vergl. Fig. 11).

Es existieren folgende Schwingungen:

Eine Schwingung mit Moment parallel zur Achse,
zwei Schwingungen mit Moment in der X-Richtung,
zwei Schwingungen mit Moment in der Y-Richtung.

Je eine der Schwingungen in der X- und Y-Richtung liegen dicht beieinander. Wir erhalten je ein Doppelmaximum (bei 6,7 μ und 14 μ).

21) C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Diss. Utrecht, S. 117 ff.

2) Beliebiges ebenes Dreieck: Es existieren:

Eine Schwingung mit Moment parallel zur Achse,

vier Schwingungen mit Moment senkrecht zur Achse.

Das Resultat ist ebenfalls je ein Doppelmaximum.

Zwischen beiden Möglichkeiten kann prinzipiell eine Untersuchung im polarisierten Licht entscheiden, da bei 1) die Doppelmaxima bei bestimmter Orientierung des Kristalls in zwei um 90° verschiedenen Stellungen wieder einfach werden müssen, bei 2) aber nicht. Allerdings ist hierzu die Meßgenauigkeit nicht groß genug. Doch läßt sich durch derartige Versuche etwas über die Anordnung der Dreiecke aussagen, was in einer anderen Arbeit ausgeführt werden soll.

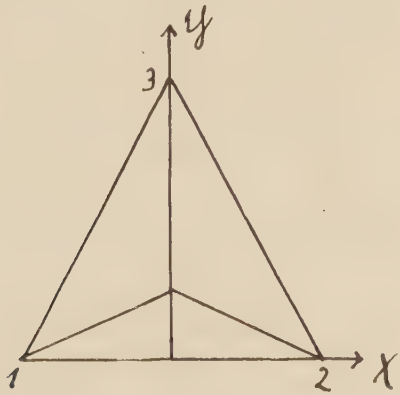


Fig. 11

3) Gleichseitiges Dreieck der O-Atome, das C-Atom in der Z-Richtung verschoben.

Wir erhalten dasselbe wie für den Normalfall.

4) und 5) entsprechen 1) und 2), nur ist das C-Atom wie bei 3) verschoben.

Das Ergebnis ist hier, daß die Schwingungen nur noch angenähert in den Vorzugsrichtungen stattfinden, was eventuell auch zur Erklärung des von uns als $\nu_0 + \nu_3$ gedeuteten Minimums bei 5,1 μ herangezogen werden könnte.

Vielleicht kann man auf diese Verhältnisse auch die früher erwähnte Tatsache zurückführen, daß die Intensitätsverhältnisse im

Reflexionsmaximum bei 6,7 μ von der Orientierung des Kristalls abhängig sind[22]).

Es ist ferner bemerkenswert, daß die Schwingungen alle asymmetrisch erfolgen, d. h. derart, daß die Partikel am einen Umkehrpunkt der Bewegung unter dem Einfluß einer Kraft stehen, die von der im anderen Umkehrpunkt verschieden ist. Das muß sich in der Existenz der Oktave bemerkbar machen, während bei symmetrischer Schwingung nur die ungeraden Oberschwingungen auftreten. Nun fallen sämtliche Kombinationen, die $2\nu_2$ und $2\nu_0$ enthalten, zusammen mit den von uns angenommenen (in den Tabellen aufgeführten), deren Auftreten wegen der kleineren „Ordnung" wahrscheinlicher ist. Dies Verhalten folgt aus den empirischen Beziehungen $\nu_2 \cong 2\nu_1$ und $\nu_1+\nu_2 \cong 2\nu_0$, so daß mit Ausnahme von $2\nu_1$ nicht nachgewiesen werden kann, ob die Oktave einer Grundschwingung vorhanden ist oder nicht.

II. Die Verschiebung zwischen Reflexions- und Absorptionsspektrum.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Reflexionsmaxima gegen die Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellen hin verschoben liegen. K. Försterling[23]) hat dies Resultat auch theoretisch abgeleitet für den Fall, daß nur eine Eigenschwingung die Dispersion wesentlich beeinflußt. Vergleichen wir unsere Messungen in Absorption mit den Reflexionsmessungen von Schaefer und Schubert, so ergibt sich, daß bei 14 μ, wo die Absorptionsstelle gemessen werden konnte, mit Sicherheit eine Verschiebung im entgegengesetzten Sinne vorhanden ist, d. h. $\lambda_{Refl.} > \lambda_{Abs.}$ (Vergl. Tabelle 4.)

Dasselbe ist bei Witherit für die Eigenschwingung bei 11,5 μ beobachtet. Es ist nämlich $\lambda_{Refl.} = 11{,}6\ \mu$ und $\lambda_{Abs.} = 11{,}4\ \mu$.

Für die Schwingung bei 7 μ können wir die Stelle der Absorption nicht genau messen. Doch können wir sie aus den Oberschwingungen berechnen. Berechnen wir aus $2\nu_1$ und $3\nu_1$ ohne Berücksichtigung einer Verstimmung $\nu_{1abs.}$ und beachten, daß aus den früher erwähnten Gründen $2\nu_1$ und $3\nu_1$ nach langen Wellen verschoben erscheint, so erhalten wir so gut wie keine Verschiebung (Tabelle 4 unter $\nu_{1abs.}$).

22) Inzwischen sind derartige Versuche ausgeführt worden. Sie werden gesondert veröffentlicht. Danach erscheint eine Erklärung auf der obigen Grundlage in einfacher Weise nicht möglich.

23) K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 577. 1920.

Berücksichtigen wir eine mögliche Verstimmung, also rechnen wir nach der Formel[24])

$$\nu^{(n)} = n\,\nu_0\,(1 - nx)\,,$$

wo $\nu^{(n)}$ die n-te Oberschwingung, ν_0 die Grundschwingung und x die Verstimmung, so erhalten wir eine Verschiebung nach kürzeren Wellen, und zwar bei ν_0 noch stärker als bei $\nu^{(1)}$ der beobachtbaren Absorptionsstelle (Tabelle 4 unter ν_0 und $\nu^{(1)}$). Die letzte Rechnung ist aber nicht so beweiskräftig als die direkte Beobachtung bei den anderen Eigenschwingungen, namentlich da mit konstantem x gerechnet wurde, was bei komplizierten Molekülen wohl nicht richtig ist.

Die Gründe für das Versagen der Försterlingschen Formel liegen wahrscheinlich darin, daß die benachbarten Eigenschwingungen zu nahe sind. Ferner ist wegen gewisser Vernachlässigungen die Zuverlässigkeit der Formel um so größer, je höher das maximale Reflexionsvermögen ist[25]), was mit unserer Beobachtung übereinstimmt: Bei 14 μ schlechte Uebereinstimmung, bei 7 μ bessere. Nach Försterling wäre nämlich ungefähr bei 7 μ:

$\lambda_{abs.} - \lambda_{refl.} = + 0{,}3\ \mu$. bei $14\ \mu$: $\lambda_{abs.} - \lambda_{refl.} = + 0{,}5\ \mu$

Tabelle 4.

Substanz	$\nu_{1refl.}$	$\nu_{1abs.}$ aus $\nu^{(2)}$	$\nu^{(3)}$	$\nu^{(1)}$	ν_0	x	$\nu_{2refl.}$	$\nu_{2abs.}$
Kalkspat	6,7	6,7	6,9	6,43	6,18	0,038	14,16	13,92
Dolomit	6,9	6,86	7,11	6,64	6,31	0,033	14,7	14,06
Magnesit	6,7	6,7	6,99	6,43	6,18	0,038	13,78	13,70
Eisenspat	6,77	6,82	7,02	6,63	6,46	0,027	13,54	13,5
Witherit	6,85	6,9	7,14	6,68	6,48	0,041	14,48	14,32
Cerussit	7,06	7,26	7,49	7,18	6,84	0,029	15,0	14,75

III. Der Einfluß des Metallions.

Der Einfluß des Kations ist, wie aus Tabelle 5, die die von Schaefer und Schubert gemessenen Reflexionsmaxima enthält, hervorgeht, nur ein geringer. Auch die Absorptionsspektren haben keine größere Beeinflußbarkeit ergeben.

24) vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrolinien, 3. Auflage, S. 518.
25) Vgl. G. Heckmann, Zs. f. Kristallogr. **61**, 269. 1924.

Tabelle 5.

Substanz	$\lambda_1 \perp$	$\lambda_2 \perp$	$\lambda_3 \parallel$
$MgCO_3$	6,69	13,78	11,25
$CaCO_3$	6,70	14,16	11,38
$MnCO_3$	6,76	14,04	11,38
$FeCO_3$	6,77	13,54	11,53
$ZnCO_3$	6,78	13,92	11,44
$SrCO_3$	6,78	14,28	11,62
$BaCO_3$	6,85	14,48	11,61
$PbCO_3$	7,06	15,00	12,00
Na_2CO_3	7,00	14,56	11,48
$(Ca,Mg)CO_3$	6,90	14,70	11,43

Aus der Tabelle geht hervor, daß das Atomgewicht allein nicht die Ursache für die Unterschiede in der Lage der Maxima sein kann. Wohl ist bei λ_1 ein deutliches Wachsen der Wellenlänge mit wachsendem Atomgewicht festzustellen (wenn man von den beiden letzten Karbonaten absieht), doch fehlt bei den anderen Schwingungen jede Regelmäßigkeit.

Man könnte nun zur Erklärung den Einfluß des Kations auf die Deformierbarkeit des Anions heranziehen. Nach Fajans und Joos[26]) verkleinert das Kation die Deformierbarkeit des Anions, und zwar in verschieden starkem Maße je nach Ladung, Atomvolumen und Elektronenkonfiguration. Quantitative Aussagen sind aber nicht möglich, da es unbekannt ist, wie sich die Deformierbarkeit bei dem Uebergang von Lösung zu festem Körper ändert.

Auch die Berechnung der Deformierbarkeit aus den Wellenlängen mit Hilfe der Kornfeldschen Formel liefert kein Ergebnis, da ihr näherungsweiser Charakter sich stark bemerkbar macht. So erhält man z. B. bei ν_1 wachsende Deformation mit wachsendem Atomgewicht, bei ν_2 aber das Gegenteil. Auch sind die Aenderungen so gering, daß innerhalb der Genauigkeit der Theorie die Deformation konstant bleibt.

Auch die Tatsache, daß die Abhängigkeit vom Metall bei den verschiedenen Eigenschwingungen sich verschieden auswirkt (und

26) K. Fajans und G. Joos, Zs. f. Phys. **23**, 1. 1924.

zwar verhalten sie sich dabei scheinbar unabhängig voneinander), zeigt, daß die Theorie vorläufig nicht geeignet ist, auf derartige Feinheiten angewandt zu werden (worauf sie auch keinen Anspruch erhebt); denn nach der Theorie zieht die Veränderung einer Eigenfrequenz die der anderen eindeutig nach sich.

Wenn wir nach Gründen suchen, um diesen Mißklang zwischen Theorie und Erfahrung zu verstehen, so sind sie in den Voraussetzungen der Theorie zu finden.

Zunächst wird rein polare Bindung vorausgesetzt, der sich die Wirkung der Deformation überlagert, was nur in erster Annäherung zuzutreffen scheint. Dann wird konstante Deformation verlangt, was nur im homogenen Feld richtig ist. G. Heckmann[27]), der in einer Arbeit zur Gittertheorie deformierbarer Ionen diesen Punkt besonders diskutiert, kommt zu dem Resultat, daß diese Tatsache allein nicht für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment verantwortlich ist. Es kommt hinzu, daß wir hier ein verhältnismäßig kompliziertes Gitter haben, wo die Verhältnisse noch weniger geklärt sind als bei dem Zinkblendegitter, das Heckmann betrachtet.

Im Ganzen hat sich aber die Bornsche Theorie bewährt. Namentlich der Umstand, daß die inaktive Schwingung ungefähr die berechnete Lage besitzt, spricht für sie und gegen eine Theorie von Schachenmeier[28]), der versucht hat, die Relativitätstheorie auf unser Problem anzuwenden, indem er im Kristall Gravitationsfelder annimmt.

Er erhält zu jeder Frequenz des o. Strahls eine des a. o. Strahls; die Wellenlängen stehen im Verhältnis $\frac{\lambda_o}{\lambda_{ao}} = 1{,}3$. Das stimmt weder mit den allgemeinsten Forderungen der Bornschen Theorie überein, noch mit der Erfahrung, da bei 5 μ weder eine aktive noch inaktive, dem a. o. Strahl zugehörige Schwingung sich bemerkbar macht. Dazu ist Schachenmeier gezwungen, diese inaktiven Schwingungen mit großer Willkür einzuführen, während aus der Bornschen Theorie die Zahl, ungefähre Lage und optischer Charakter der Schwingungen mit Notwendigkeit folgt. Gravitationsfelder spielen demnach im Kristall wohl nicht die Rolle, die ihnen Schachenmeier zuschreibt.

---

27) G. Heckmann, Zs. f. Kristallogr. **61**, 250. 1924.
28) R. Schachenmeier, Zs. f. Phys. **3**, 26. 1920.

D. Zusammenfassung.

1) Das Reflexionsmaximum des Kalkspats bei 6,7 μ besteht aus zwei Teilmaximis bei 6,685 $\pm$ 0,005 μ und 6,975 $\pm$ 0,005 μ.

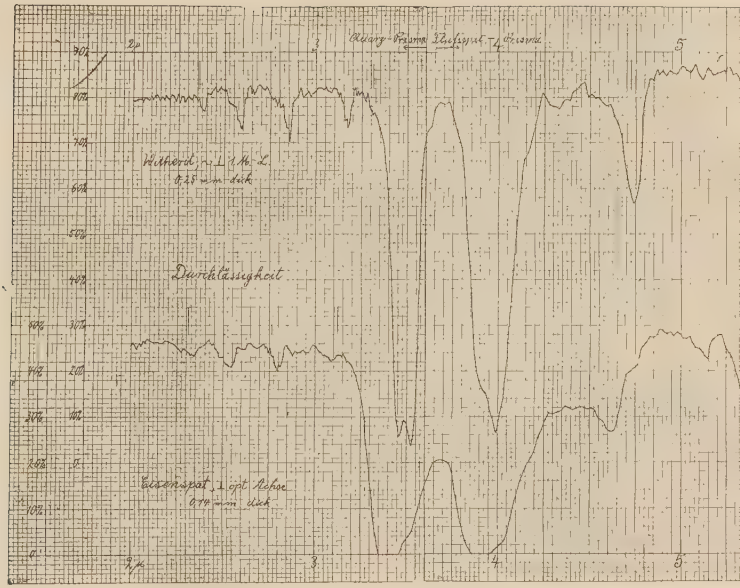
2) Das Absorptionsspektrum von Witherit, ungefähr senkrecht zur 1. M.-L., und von Eisenspat, senkrecht zur Achse, wurde zwischen zwei μ und einundzwanzig μ gemessen.

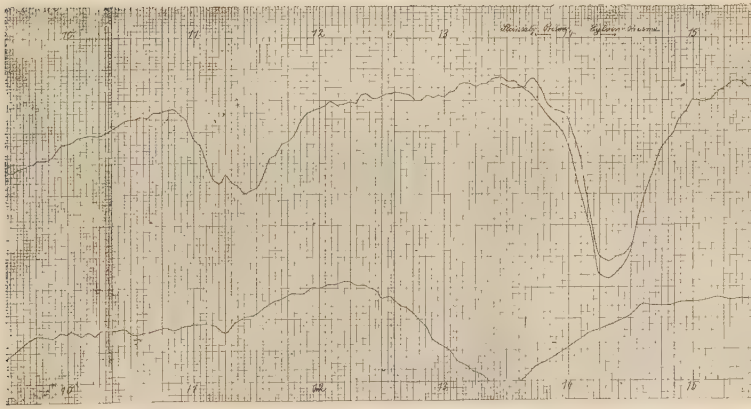
3) Es gelang, alle kurzwelligen Minima und einen Teil der langwelligen zu erklären als Kombinationsschwingungen. Die Grundschwingungen waren die bekannten Stellen maximaler Reflexion bei 6,7 μ, 14 μ für den o. Strahl, 11,5 μ für den a. o. Strahl und eine inaktive Schwingung bei 9 μ.

4) Zwischen Absorptions- und Reflexionsspektrum tritt eine Verschiebung auf, die der Försterlingschen Formel widerspricht.

5. Die Abhängigkeit der Eigenschwingungen vom Metallatom wird diskutiert und in Beziehung gebracht zu der Frage nach der Gültigkeit der Bornschen Theorie.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen Dank allen auszusprechen, die an dem Gelingen der Arbeit beteiligt waren. Zunächst danke ich Herrn Prof. Cl. Schaefer für die Anregung, seinen fördernden Rat und sein lebhaftes Interesse; sodann danke ich Herrn Prof. Weigel für seinen Rat in mineralogischen Fragen und Herrn Dr. Bormuth für die Vervielfältigung der Figuren.


Quarz-Prisma Flußspat
Witherit
0,25 mm dick
Durchlässigkeit
Eisenspat
0,14 mm dick



Ta

Lebenslauf.

Ich, Frank Matossi, bin geboren am 24. Februar 1902 zu Frankfurt a. M. als Sohn des Musiklehrers Lorenz Matossi und seiner Ehefrau Lilli, geb. Armbrüster. Ich bin Schweizer Staatsangehöriger und evang.-luth. Konfession. Meine Schulbildung erhielt ich auf der Sachsenhäuser Oberrealschule zu Frankfurt a. M., in die ich Ostern 1909 eintrat. Ostern 1921 verließ ich sie mit dem Reifezeugnis, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren. S.-S. 1921 und W.-S. 1921/22 besuchte ich die Universität Frankfurt a. M., die beiden nächsten Semester verbrachte ich an der Universität Göttingen. Seit Ostern 1923 studiere ich in Marburg hauptsächlich Physik, Mathematik und Mineralogie. Die letzten zwei Jahre war ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Frankfurt a. M.:

v. Braun, Epstein, Gerlach, F. Mayer, Nacken, Schoenflies, zur Strassen, Szàsz, Wachsmuth;

in Göttingen:

Born, Courant, Franck, Grotrian, Hertz, Hilbert, König, Pohl, Prandtl, Reich, Runge, Tammann, Winkler;

in Marburg:

Berek, Hensel, Jaensch, Neumann, Schaefer, F. A. Schulze, Senftleben, Take †, Thiel, Wedekind, Weigel, Weyrich.

Ihnen allen bin ich sehr zu Dank verpflichtet.